

4a

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08G 18/42</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/60044</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1999 (25.11.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01505</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 1999 (19.05.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 22 468.0 19. Mai 1998 (19.05.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ASH- LAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST GMBH [DE/DE]; Werk Wülfrath, Dieselstrasse 35-41, D-42489 Wülfrath (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHLMANN, Peter [DE/DE]; Zwingenberger Weg 46, D-42489 Wülfrath (DE). WINTER, Reinhard [DE/DE]; Maikammer 14, D-42489 Wülfrath (DE).</p> <p>(74) Anwalt: VOSSIUS &amp; PARTNER; Siebertstrasse 4, D-81675 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: ALKYL RESIN EMULSIONS AND UTILIZATION OF THE SAME</p> <p>(54) Bezeichnung: ALKYDHARZEMULSIONEN UND DEREN ANWENDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Described is a two-component water paint system enabling process-reliable, practically bubble-free paint coatings with a thickness of at least 120 µm. The water paint system comprises an aqueous emulsion of a hydroxy-functional alkyl resin, whereby the latter can be obtained from an oleic or fatty acid component, a polyvalent alcohol, a polyether polyol having a molecular weight of 400 to 8,000, a monobasic carboxylic acid and a dicarboxylic acid or the anhydride thereof.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschrieben wird ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem mit dem sich prozeßsicher im wesentlichen blasenfreie Lackschichten mit einer Dicke von mindestens 120 µm herstellen lassen. Das Wasserlacksystem umfaßt eine wäßrige Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes, wobei das hydroxyfunktionelle Alkydharz aus einer Öl- oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid erhältlich ist.</p>		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### Alkydharzemulsionen und deren Anwendungen

Die Erfindung betrifft ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Bei herkömmlichen wäßrigen 2-Komponenten-Polyurethanlacken bildet sich aus der Nebenreaktion des Isocyanates mit Wasser  $\text{CO}_2$ , welches zu unerwünschter Blasenbildung in der Lack-schicht führt. Nach dem derzeitigen Stand der Technik lassen sich mit derartigen Systemen je nach Grad der Pigmentierung und den Trocknungsbedingungen Schichtdicken von maximal 60 - 80  $\mu\text{m}$  prozeßsicher herstellen. Dagegen zeichnet sich das erfindungsgemäße Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem besonders durch eine geringe Blasenempfindlichkeit aus. Dadurch lassen sich Schichtdicken von mindestens 120  $\mu\text{m}$ , meistens sogar von mindestens 150  $\mu\text{m}$  ohne unerwünschte Blasenbildung erzielen.

Wasserverdünnbare Lacke haben aufgrund ökologischer Probleme und dem damit verbundenen Zwang zur Reduzierung von Lösungsmittlemissionen weite Verbreitung gefunden und haben in

1 vielen Bereichen die lösungsmittelhaltigen Anstriche und Beschichtungen ersetzt.

5 In Bereichen mit höchsten Anforderungen an Wetterbeständigkeit, Korrosionsschutz und Chemikalienbeständigkeit haben sich wäßrige Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme seit Jahren bestens bewährt. Diese Zwei-Komponenten-Systeme bestehen aus einer Polyolkomponente und einer Isocyanatkomponente, die erst kurz vor der Verarbeitung gemischt werden. Als Isocyanatkomponenten werden üblicherweise oligomere Polyisocyanate 10 z.B. auf der Basis von Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat eingesetzt. Als Polyolkomponente werden hauptsächlich hydroxyfunktionelle Polyacrylat-Primär- und Sekundärdispersionen, wasserlösliche oder wasseremulgierbare Polyester und hydroxyfunktionelle Polyurethandispersionen 15 eingesetzt.

Diese Lacksysteme werden mehr und mehr z.B. in der Fahrzeuglackierung und in der Kunststoff- und Möbellackierung eingesetzt. Einer weiteren Verbreitung stand bisher in 20 vielen Fällen das Problem mangelnder Prozeßsicherheit entgegen. Insbesondere bei hohen Schichtdicken und ungünstigen klimatischen Bedingungen, wie z.B. hoher Luftfeuchtigkeit, tritt bei der Trocknung starke Blasenbildung durch  $\text{CO}_2$ -Entwicklung aus der Nebenreaktion des Isocyanates mit Wasser auf. 25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem zur Verfügung zu stellen, das eine 30 geringe Neigung zur Blasenbildung aufweist und das geeignet ist blasenfreie Lackschichten mit einer Dicke von mindestens 120  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von mindestens 150  $\mu\text{m}$ , herzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem, das eine Isocyanatkomponente und eine wäßrige 35 Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes umfaßt. Das hydroxyfunktionelle Alkydharz ist erhältlich aus einer Öl-

1 oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem  
Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000,  
einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw.  
deren Anhydrid.

5 Die erfindungsgemäßen Wasserlacke eignen sich für verschie-  
dene Untergründe wie z.B. Kunststoff, Metall und Holz.

10 Weiterhin stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung  
der erfindungsgemäßen Zwei-Komponenten-Wasserlackssysteme  
zur Verfügung, umfassend

1. Bereitstellung einer Isocyanatkomponente,
2. Herstellung einer wäßrigen Emulsion eines hydroxyfunk-  
tionellen Alkydharzes umfassend
  - 15 a) Umsetzung einer Öl- oder Fettsäurekomponente, eines  
mehrwertigen Alkohols, eines Polyetherpolyols mit  
einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer ein-  
basigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. de-  
ren Anhydrid zu einem hydroxyfunktionellen Alkyd-  
20 harz,
  - b) Neutralisation des Alkydharzes mit Ammoniak oder  
Aminen,
  - c) Emulgieren des Alkydharzes in Wasser.

25 Alkydharzemulsionen ähnlicher Form sind bereits prinzipiell  
beschrieben z.B. in der Patentschrift US-A-3,442,835, werden  
aber bisher ausschließlich als Bindemittel in luft- und  
ofentrocknenden Einkomponentenlacken eingesetzt. Ein-Kompo-  
nenten- und Zwei-Komponentenlacke unterscheiden sich insbe-  
30 sondere im Qualitätsniveau wesentlich voneinander. Zweikom-  
ponenten-Polyurethanlackierungen sind sowohl in den mechani-  
schen Eigenschaften, wie Elastizität und Härte, aber auch in  
den Beständigkeiten gegen Wetter, Lösungsmittel und Um-  
welteinflüsse den lufttrocknenden Einkomponentenlackierungen  
35 auf Alkydbasis deutlich überlegen (s. Farbe & Lack 2/98,  
Seite 85).

1 Das erfindungsgemäße Alkydharz wird aus einer Öl- oder Fett-  
säurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Poly-  
etherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000,  
einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw.  
5 deren Anhydrid hergestellt.

Vorzugsweise enthält das Alkydharz 10 bis 70 Gew.-%, insbe-  
sondere 15 bis 40 Gew.-% einer Öl- oder Fettsäurekomponente,  
10 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% eines mehr-  
wertigen Alkohols mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen, 3 bis 15  
Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-% eines Polyetherpolyols  
mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, insbesondere  
1000 bis 6000, 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-  
% einer einbasigen Carbonsäure mit 6 bis 18 Kohlenstoffato-  
15 men und 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%  
einer Dicarbonsäure mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder de-  
ren Anhydrid. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des  
hydroxyfunktionellen Alkydharzes bis zu 10 Gew.-% einer  
mehrbasisigen Carbonsäure, wie z.B. Trimellithsäure oder deren  
20 Anhydrid vorhanden sein.

Als Öl- oder Fettsäurekomponente werden bevorzugt natürliche  
Öle oder deren Fettsäuren, insbesondere nicht-trockende Öle  
oder deren Fettsäuren, die sich durch gute Wetterbeständig-  
25 keit und geringe Vergilbungsneigung auszeichnen verwendet.  
Die erfindungsgemäß verwendeten nicht-trocknenden Öle umfas-  
sen alle natürlich vorkommenden Öle, die üblicherweise bei  
der Herstellung von Alkydharzen verwendet werden. Der Aus-  
druck "nicht-trocknendes Öl" bedeutet dabei ein Triglycerid  
30 von Fettsäuren, die üblicherweise 10 bis 24 Kohlenstoffatome  
pro Molekül besitzen und eine Jodzahl von <110 aufweisen.  
Gemische sind von der Erfindung mitumfaßt.

Geeignete Öle schließen pflanzliche Öle, wie Aprikosen-  
35 kernöl, Erdnußöl, Kapoköl, Kokosöl, Mandelöl, Olivenöl,  
Palmöl, Rizinusöl ein. Bevorzugt ist Erdnußöl, Kokosöl,  
Rizinusöl.

1 Die erfindungsgemäß verwendete Menge Öl kann von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 40 Gew.-% des Endprodukts variieren.

5 Der Ausdruck Öle schließt auch Ester von Fettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen mit Triolen, wie Trimethylolethan, Trimethylolpropan ein, wobei das Molverhältnis von Fettsäure zu Triol 3:1 beträgt. Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Öle als solche oder als esterbildende Vorstufen, wie 10 Fettsäuren und Triole eingesetzt werden, wobei der Ester in situ gebildet wird. Ferner können Gemische verschiedener Öle als Öl- oder Fettsäurekomponente eingesetzt werden.

15 Die einbasige Carbonsäure, die erfindungsgemäß verwendet wird, besitzt 6 bis 18 Kohlenstoffatome pro Molekül und schließt gesättigte aliphatische Säuren, gesättigte cycloaliphatische Säuren und aromatische Säuren ein. Typische Beispiele sind Isodecansäure, Isooctansäure, Cyclohexan- 20 säure, Cyclopentansäure, Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure und langkettige Fettsäuren, abgeleitet von Stoffen, wie Kokosnußöl, Palmkernöl, Babassuöl und anderen auf dem Fachgebiet bekannten Fetten und Ölen. Ebenso können Gemische dieser Säuren verwendet werden. Vorzugsweise werden Benzoe- 25 säure und p-tert.-Butylbenzoesäure verwendet. Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Säuren beträgt etwa 0 bis etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 20 Gew.-% des Alkydharzes. Gemische der einbasigen Carbonsäure sind von der Erfindung mitumfaßt.

30 Die erfindungsgemäß verwendeten Dicarbonsäuren oder ihre Anhydride besitzen 4 bis 10 Kohlenstoffatome pro Molekül und schließen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Dicarbonsäuren und ihre Anhydride ein. Beispiele für diese 35 Säuren bzw. Anhydride sind Maleinsäure, Fumarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure und Phthalsäure bzw. die Anhydride dieser Ver-

1 bindungen. Die Mengen, die erfindungsgemäß verwendet werden,  
betragen etwa 10 bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15  
bis etwa 30 Gew.-% des Alkydharzes. Besonders bevorzugt wer-  
den Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure als Dicar-  
5 bonsäure bzw. Anhydrid verwendet. Gemische der Dicarbonsäure  
sind erfindungsgemäß mitumfaßt.

Die erfindungsgemäß verwendeten mehrwertigen Alkohole besit-  
zen wenigstens 2, jedoch nicht mehr als 6 Hydroxylgruppen  
10 pro Molekül und 2 bis 8 Kohlenstoffatome. Beispiele dieser  
mehrwertigen Alkohole schließen Ethylenglykol, Diethylengly-  
kol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pen-  
taerythrit, Dipentaerythrit, Sorbitol, Mannitol und ähnliche  
mehrwertige Alkohole, die zur Herstellung von Alkydharzen  
15 verwendet werden können, ein. Gemische dieser mehrwertigen  
Alkohole können verwendet werden. Besonders bevorzugte mehr-  
wertige Alkohole sind Glycerin, Pentaerythrit und Trimethy-  
lolpropan. Gemische mehrwertiger Alkohole liegen im Rahmen  
der Erfindung.

20 Zur besseren Emulgierbarkeit werden in das Alkydharz etwa 3  
bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 8 Gew.-%  
Polyetherpolyole, wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol  
oder Polytetrahydrofuran einkondensiert. Vorzugsweise besit-  
25 zen die erfindungsgemäß verwendeten Polyoxyethylenglykole  
eine lange Kette wiederkehrender Oxyethyleneinheiten mit  
einer Hydroxylgruppe an jedem Ende der Kette. Das bevorzugte  
mittlere Molekulargewicht der verwendeten Polyglykole be-  
trägt etwa 400 bis etwa 8000, vorzugsweise etwa 1000 bis  
30 etwa 6000. Gemische von Polyetherpolyolen sind erfindungsge-  
mäß mitumfaßt.

Wie in der Alkydharzchemie üblich, kann das Alkydharz nach  
dem Einstufen- oder Zweistufenverfahren hergestellt werden.

35 Beim Einstufenverfahren werden Öl- oder Fettsäurekomponente,  
Monocarbonsäure, mehrwertige Carbonsäure, bzw. das Anhydrid

1 mit den Polyalkoholen und dem Polyetheralkohol bei Tempera-  
turen von 180 bis 260°C so lange verestert, bis eine Säure-  
zahl von 3 bis 80 KOH/g, bevorzugt von 8 bis 20 KOH/g, er-  
reicht ist.

5 Beim Zweistufenverfahren geht man üblicherweise vom natür-  
lich vorkommenden Öl aus und setzt dieses bei Temperaturen  
von 180 bis 260°C mit Polyalkoholen, um bis der gewünschte  
Umesterungsgrad erreicht ist. In der zweiten Stufe wird un-  
10 ter Wasserabspaltung dieses Reaktionsprodukt mit den Mono-  
und Polycarbonsäuren sowie dem Polyetheralkohol bei 200°C  
bis 260°C verestert, bis eine Säurezahl von 3 bis 80 mg  
KOH/g, bevorzugt von 8 bis 20 KOH/g, erreicht ist. Die Sä-  
rezahl kann nach einem Verfahren gemäß DIN 53402 ermittelt  
15 werden.

Für den Fall, daß die Öl- oder Fettsäurekomponente in situ  
aus Vorstufen, z.B. Fettsäure und Triol, gebildet wird, ist  
ein Einstufenverfahren bevorzugt.

20 Vorzugsweise liegt der Hydroxylgehalt des erfindungsgemäßen  
Alkydharzes bei 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Alkydharz.  
Harze mit niedrigem Hydroxylgehalt benötigen geringere Men-  
gen des teuren Isocyanates zur Härtung, während Harze mit  
25 höherem Hydroxylgehalt höhere Isocyanatmengen benötigen,  
sich aber durch höhere Chemikalienbeständigkeit auszeichnen.  
Der Hydroxylgehalt kann, wie auf dem Fachgebiet üblich,  
durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid bestimmt werden.

30 Zur Erhöhung des Ausgangs-Molekulargewichts und zur Verbes-  
serung der physikalischen Trocknung bzw. zur schnelleren An-  
trocknung kann das Alkydharz mit Isocyanaten vorvernetzt  
werden. Bei der Modifizierung des hydroxyfunktionellen Al-  
kydharzes mit Isocyanat sollen jedoch nicht mehr als 30 %  
35 der verfügbaren Hydroxylgruppen umgesetzt werden.

1 Zur Modifizierung des hydroxyfunktionellen Alkydharzes durch  
Vorvernetzung mit Isocyanat können Mono-, Di- oder Tri-  
isocyanate alleine, oder im Gemisch eingesetzt werden. Bei-  
spiele für die erfindungsgemäß verwendeten Isocyanate  
5 schließen Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-diisocyanat, 3-  
Phenyl-2-ethylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cu-  
mol-2,4-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-diphenyldiisocyanat, 4-  
Chlor-1,3-phenyldiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocya-  
nat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-  
10 diisocyanat, 4-Brom-1,3-phenyldiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phe-  
nyldiisocyanat, 2,4'-Diisocyanatodiphenylether, 5,6-Dime-  
thyl-1,3-phenyldiisocyanat, 2,4-Dimethyl-1,3-phenyldiisocya-  
nat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether, 4,6-Dimethyl-1,3-phe-  
nyldiisocyanat, 9,10-Anthracendiisocyanat, 2,4,6-Toluoltri-  
15 isocyanat, 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether, 1,4-Tetrame-  
thylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,10-Decame-  
thylendiisocyanat, 1,3-Cyclohexylendiisocyanat, 4,4'-Methy-  
len-bis(cyclohexylisocyanat), Xyloldiisocyanat, 1-Isocya-  
nato-3-methylisocyanato-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isopho-  
20 rondiisocyanat), 1,3-Bis(isocyanato-1-methylethyl)-benzol  
(m-TMXDI), 1,4-Bis(isocyanato-1-methylethyl)benzol (p-TMXDI)  
ein. Bevorzugt werden Toluol-2,4-diisocyanat, Toluol-2,6-di-  
isocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-  
2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat, 1,6-Hexa-  
25 methylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat erfindungsgemäß  
eingesetzt. Die Umsetzung mit Isocyanat erfolgt üblicher-  
weise im Temperaturbereich von 10° bis 70°C, vorzugsweise  
20° bis 50°C.

30 Die erfindungsgemäß beanspruchten Alkydharze sind nach Neu-  
tralisation mit Ammoniak oder Aminen ohne Zusatz von Lö-  
sungsmitteln in Wasser emulgierbar. Die resultierenden Emul-  
sionen haben üblicherweise einen Feststoffgehalt von 20 bis  
70 %, vorzugsweise 30 bis 55 % und einen pH-Wert von 6 bis  
35 9.

- 1 Die Neutralisation kann durch Zugabe einer kleinen Menge eines Neutralisationsmittels erreicht werden, wobei ein Teil oder alle Säuregruppen im Harz neutralisiert werden.
- 5 Geeignete Neutralisationsmittel, die erfindungsgemäß verwendet werden können, schließen Ammoniak, Ammoniumhydroxid und primäre, sekundäre und tertiäre Mono- oder Polyamine, einschließlich Hydroxyamine und insbesondere niedere Alkylamine ein, wie Ethylamin, Butylamin, Dimethylamin, Diethylamin, 10 Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Aminopropanol, Dimethylaminopropanol, Tributylamin, Triethylamin, Triisopropanolamin, Ethanolamin, Dimethylethanolamin oder Butanolamin. Amine die bei Temperaturen unter 180°C, vorzugsweise 120°C flüchtig sind, sind be- 15 vorzugt. Besonders bevorzugte Amine sind Ammoniak, Triethylamin, Dimethylethylamin, Dimethylisopropylamin, Dimethylethanolamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Aminopropanol oder Dimethylaminopropanol. Die Amine können in unverdünnter Form zugegeben werden, wobei im wesentlichen 20 wasserfreie neutralisierte Harzprodukte erhalten werden, die praktisch unbegrenzt in Wasser verdünnt oder dispergiert werden können. Alternativ können die Harze durch Zugabe einer wäßrigen Lösung oder Dispersion von Aminen neutralisiert werden. Ebenso können anorganische Neutralisationsmittel, wie Kalium- oder Natriumhydroxid oder Carbonate verwen- 25 det werden. Auch Gemische von Neutralisationsmitteln können verwendet werden.

30 Das Harz wird dann auf eine gewünschte Viskosität in Wasser eingestellt, wobei eine wäßrige Dispersion mit 5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 55 Gew.-% Harzfeststoff (nicht flüchtig) erhalten wird.

35 Die beschriebenen Alkydharzemulsionen lassen sich anschließend mit denen in der Lackindustrie üblichen Zuschlagsstoffen, wie Pigmenten, Füllstoffen und Hilfsstoffen

1 zu pigmentierten oder unpigmentierten Stammlacken formulie-  
ren.

5 Diese Alkydemulsionen zeichnen sich durch hervorragende Sta-  
bilität in pH-Wert-Bereichen von 6 bis 9 aus und sind sehr  
gut zur Formulierung wäßriger Zwei-Komponenten-Lacke ge-  
eignet.

10 Kurz vor der Verarbeitung wird dem Stammlack der Härter, das  
heißt das Isocyanat, zugefügt und entweder von Hand oder ma-  
schinell homogen vermischt. Als Isocyanat eignen sich die  
als Vorvernetzer aufgezählten Verbindungen. Besonders ge-  
eignet sind jedoch oligomere Polyisocyanate, wie sie auch in  
15 konventionellen lösungsmittelhaltigen 2K-PUR-Lacken einge-  
setzt werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Prä-  
addukte, Isocyanurate, Uretidione, Allophante usw. auf Basis  
von Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Toluy-  
lendiisocyanat. Daneben sind auch oligomere Polyisocyanate  
geeignet, die hydrophile Komponenten enthalten, und speziell  
20 für den Einsatz in Wasserlacksystemen konzipiert wurden.  
Derartige Isocyanatkomponenten sind z.B. in den Patenten EP  
0 540 958 B1, EP 0 645 410 B1, EP 0 754 713 A2, EP 0 697 424  
A1 beschrieben.

25 Zur Verbesserung der Einarbeitung bzw. zur Verringerung der  
Viskosität kann der Isocyanatkomponente ein organisches Lö-  
sungsmittel, wie z.B. ein Ester, ein Keton oder ein alky-  
lierter Ester mehrwertiger Alkohole oder oligomerer Polygly-  
kole, wie Methoxypropylacetat, Methoxydiglykolacetat usw.  
30 zugesetzt werden. Üblicherweise liegt die verwendete Lö-  
sungsmittelmenge im Bereich von 10 bis 40 Gew.-%, bezogen  
auf das eingesetzte Isocyanat.

35 Das Mischungsverhältnis von Stammlack und Isocyanat-Härter  
richtet sich nach dem Gehalt der Hydroxylgruppen in der Po-  
lyolkomponente und dem NCO-Gehalt in der Isocyanatkompo-  
nente. Die stöchiometrischen Verhältnisse werden nach dem

1 sogenannten Isocyanat-Grundwert berechnet. Dieser definiert  
die Menge an Polyisocyanat die 100 Gewichtsteilen der hydro-  
xylgruppenhaltigen Komponenten äquivalent sind.

5 Isocyanat Grundwert = 
$$\frac{42 \times 100 \times \text{OH \% in der Polyolkomponente}}{17 \times \text{NCO \% in der Isocyanatkomponente}}$$

10 In der Praxis hat dieser Isocyanat-Grundwert die Bedeutung  
eines Richtwertes. Je nach gewünschten Eigenschaften des  
Lacksystemes kann die Härtermenge stark variiert werden. In  
Wasserlacken setzt man üblicherweise deutlich höhere Isocya-  
natmengen ein, da z.B. Isocyanat zum Teil mit Wasser zu Po-  
lyharnstoffen reagiert und dann nicht mehr zur Vernetzung  
mit der Polyolkomponente zur Verfügung steht.

15 Diese Mischung hat je nach Zusammensetzung bei Raumtempera-  
tur eine Verarbeitungszeit von 10 min bis zu 6 h. Die Aus-  
härtung des Lackes erfolgt entweder bei Raumtemperatur oder  
unter forcierten Trocknungsbedingungen wie Erhitzen. Die Re-  
20 aktion läßt sich mit den in der Polyurethanchemie üblichen  
Katalysatoren wie z.B. Metallsalzen, Aminen usw. beschleuni-  
gen.

25 Überraschenderweise lassen sich mit den erfindungsgemäßen  
Zwei-Komponenten-Wasserlacksystemen Lackschichten von über  
120 µm und sogar über 150 µm ohne Blasenbildung auch unter  
klimatisch ungünstigen Trocknungsbedingungen wie höherer  
Luftfeuchtigkeit erreichen. Somit lassen sich mit den erfin-  
dungsgemäßen Systemen sehr hochwertige Lackierungen herstel-  
30 len, die denen, die mit konventionellen lösungsmittelhalti-  
gen 2-Komponenten-Polyurethan-Lacken hergestellten werden,  
insbesondere in Bezug auf Beständigkeit und mechanische  
Eigenschaften, z.B. Härte, Elastizität, Haftung usw. gleich-  
kommen.

1 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

### Beispiel 1

5 100 g Erdnußöl, 38 g Polyethylenglykol, 78 g para-tert-Butylbenzoesäure, 75 g Pentaerythrit werden 3 h bei 230°C erhitzt. Anschließend werden 126 g Phthalsäureanhydrid und 38 g Pentaerythrit zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Wasserabspaltung bei Temperaturen von 180 bis 250°C so lange  
10 verestert, bis eine Säurezahl von 10 bis 20 mg KOH/g erreicht ist.

Das Reaktionsgemisch wird mit Triethylamin neutralisiert und in 550 g Wasser emulgiert. Es entsteht eine feinteilige  
15 Emulsion mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 Gew.-% und einem pH-Wert von ca. 7.

### Beispiel 2

20 Mit der im Beispiel 1 beschriebenen Alkydharzemulsion wird nach der folgenden Rezeptur ein Weißlack hergestellt.

- A 33,3 Gew.-Teile Alkydemulsion aus Beispiel 1
- B 27,8 Gew.-Teile Titandioxid
- 25 C 0,7 Gew.-Teile Dispergieradditiv
- E 26,7 Gew.-Teile Alkydemulsion aus Beispiel 1
- F 8,5 Gew.-Teile Wasser

30 Die Mischung A, B, und C wird über eine Rührwerkskugelmühle dispergiert. Anschließend werden die Komponenten E und F zugemischt.

### Beispiel 3

35 Der nach Beispiel 2 hergestellte Stammlack wird im Verhältnis 4:1 bezogen auf das Gewicht mit einem Isocyanathärter der Zusammensetzung

70 Gew.-Teile Polyisocyanat basierend auf Hexamethylendi-  
isocyanat und  
30 Gew.-Teile Methoxypropylacetat

gemischt.

Die Lack/Härtermischung hat eine Verarbeitungszeit von ca. 4 h und läßt sich bis zu einer Trockenschichtdicke von 180  $\mu\text{m}$  verarbeiten, ohne daß es zu unerwünschter Blasenbildung durch  $\text{CO}_2$ -Entwicklung kommt. Die Trocknung erfolgt über Nacht oder forciert in ca. 30 min bei 80 bis 100°C. Geeignete Untergründe sind z.B. Kunststoff, Metall und Holz.

### Beispiel 4

## Klarlack-Alkydemulsionsbasis als Möbel- oder Parkettlack

87 g Alkydemulsion aus Beispiel 1  
2 g Verlaufsadditive  
2 g Butyldiglykolacetat und  
9 g Wasser

werden homogen vermischt.

Vor der Verarbeitung wird die Isocyanatkomponente aus Beispiel 2 im Verhältnis 3:1 zugemischt.

Der Lack lässt sich bis zu einer Trockenschichtdicke von 150  $\mu\text{m}$  blasenfrei verarbeiten. Die Verarbeitungszeit beträgt ca. 4 h. Die Härtingszeit beträgt bei Raumtemperatur ca. 15 h. Forcierte Trocknung bei ca. 80°C ist möglich.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem, umfassend eine Isocyanatkomponente und eine wäßrige Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes, gekennzeichnet dadurch, daß das Alkydharz aus einer Öl- oder Fettsäurekomponente, einem mehrwertigen Alkohol, einem Polyetherpolyol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid erhältlich ist.
2. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxyfunktionelle Alkydharz einen Hydroxylgehalt von 1 bis 8 Gew.-% aufweist.
3. Zwei-Komponenten-Wasserlacksystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxyfunktionelle Alkydharz durch Umsetzung mit Isocyanat zusätzlich modifiziert ist.
4. Verfahren zur Herstellung eines Zwei-Komponenten-Wasserlacksystems nach einem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend
  1. Bereitstellung einer Isocyanatkomponente,
  2. Herstellung einer wäßrigen Emulsion eines hydroxyfunktionellen Alkydharzes umfassend:
    - a) Umsetzung einer Öl- oder Fettsäurekomponente, eines mehrwertigen Alkohols, eines Polyetherpolyols mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, einer einbasigen Carbonsäure und einer Dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid zu einem hydroxyfunktionellen Alkydharz,
    - b) Neutralisation des hydroxyfunktionellen Alkydharzes mit Ammoniak oder Amin,
    - c) Emulgieren des hydroxyfunktionellen Alkydharzes in Wasser.

- 1 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Alkydharz zusätzlich mit Isocyanat umgesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/DE 99/01505

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08G18/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 08 188 A (ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST) 22 September 1994 (1994-09-22) page 6, line 12 - line 23 page 4, line 27 - line 40 ---	1, 4
X	US 3 639 315 A (RODRIGUEZ) 1 February 1972 (1972-02-01) column 1, line 51 -column 4, line 31; claims 1-3; examples ---	1-5
X	FR 2 020 131 A (REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE) 10 July 1970 (1970-07-10) page 1, line 32 -page 7, line 20; claim 1; examples 4,23 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 November 1999

Date of mailing of the international search report

08/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01505

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 002 488 A (VIANOVA KUNSTHARZ) 27 June 1979 (1979-06-27) page 2, line 22 -page 5, line 13; examples -----	1
A	W0 93 09157 A (BAYER) 13 May 1993 (1993-05-13) page 5, line 22 -page 10, line 20 page 14, line 32 -page 16, line 34 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati . Application No

PCT/DE 99/01505

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 4308188	A	22-09-1994	EP	0620239 A	19-10-1994
US 3639315	A	01-02-1972	NONE		
FR 2020131	A	10-07-1970	BE	739506 A	02-03-1970
			DE	1966836 A	04-07-1974
			DE	1948505 A	27-08-1970
			NL	6914865 A	10-04-1970
			CH	530596 A	15-11-1972
			DE	1907923 A	10-09-1970
			FR	2001431 A	26-09-1969
			GB	1249568 A	13-10-1971
EP 2488	A	27-06-1979	AT	356227 B	10-04-1980
			AT	883877 A	15-10-1978
			CA	1116337 A	12-01-1982
			JP	54088994 A	14-07-1979
			SU	1268103 A	30-10-1986
			US	4229331 A	21-10-1980
			YU	285178 A	31-10-1982
WO 9309157	A	13-05-1993	DE	4135571 A	06-05-1993
			BR	9206686 A	24-10-1995
			CA	2121700 A	13-05-1993
			CZ	9401054 A	16-11-1994
			EP	0610450 A	17-08-1994
			HU	68252 A, B	28-06-1995
			JP	7500137 T	05-01-1995
			MX	9205867 A	01-04-1993
			ZA	9208322 A	04-05-1993



1

2

3

4

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G18/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 08 188 A (ASHLAND-SÜDCHEMIE-KERNFEST) 22. September 1994 (1994-09-22) Seite 6, Zeile 12 - Zeile 23 Seite 4, Zeile 27 - Zeile 40 ---	1,4
X	US 3 639 315 A (RODRIGUEZ) 1. Februar 1972 (1972-02-01) Spalte 1, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 31; Ansprüche 1-3; Beispiele ---	1-5
X	FR 2 020 131 A (REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE) 10. Juli 1970 (1970-07-10) Seite 1, Zeile 32 - Seite 7, Zeile 20; Anspruch 1; Beispiele 4,23 ---	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>2</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 002 488 A (VIANOVA KUNSTHARZ) 27. Juni 1979 (1979-06-27) Seite 2, Zeile 22 -Seite 5, Zeile 13; Beispiele ---	1
A	WO 93 09157 A (BAYER) 13. Mai 1993 (1993-05-13) Seite 5, Zeile 22 -Seite 10, Zeile 20 Seite 14, Zeile 32 -Seite 16, Zeile 34 -----	1

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01505

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4308188	A	22-09-1994	EP	0620239 A	19-10-1994
US 3639315	A	01-02-1972	KEINE		
FR 2020131	A	10-07-1970	BE	739506 A	02-03-1970
			DE	1966836 A	04-07-1974
			DE	1948505 A	27-08-1970
			NL	6914865 A	10-04-1970
			CH	530596 A	15-11-1972
			DE	1907923 A	10-09-1970
			FR	2001431 A	26-09-1969
			GB	1249568 A	13-10-1971
EP 2488	A	27-06-1979	AT	356227 B	10-04-1980
			AT	883877 A	15-10-1978
			CA	1116337 A	12-01-1982
			JP	54088994 A	14-07-1979
			SU	1268103 A	30-10-1986
			US	4229331 A	21-10-1980
			YU	285178 A	31-10-1982
WO 9309157	A	13-05-1993	DE	4135571 A	06-05-1993
			BR	9206686 A	24-10-1995
			CA	2121700 A	13-05-1993
			CZ	9401054 A	16-11-1994
			EP	0610450 A	17-08-1994
			HU	68252 A, B	28-06-1995
			JP	7500137 T	05-01-1995
			MX	9205867 A	01-04-1993
			ZA	9208322 A	04-05-1993

